

侵入型原子を添加したTi-Nb系合金の内部組織と変形・変態挙動

著者	田原 正樹
内容記述	筑波大学博士（工学）学位論文・平成23年3月25日授与（甲第5645号）
発行年	2011
URL	http://hdl.handle.net/2241/113095

氏 名 (本籍)	田 原 正 樹 (埼 玉 県)			
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)			
学 位 記 番 号	博 甲 第 5645 号			
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
審 査 研 究 科	数理物質科学研究科			
学 位 論 文 題 目	侵入型原子を添加した Ti-Nb 系合金の内部組織と変形・変態挙動			
主	査	筑波大学教授	工学博士	宮 崎 修 一
副	査	筑波大学教授	工学博士	木 塚 徳 志
副	査	筑波大学准教授	工学博士	金 熙 榮
副	査	筑波大学准教授	工学博士	谷 本 久 典

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は β 型 Ti-Nb 系合金の内部組織と変形・変態挙動に及ぼす侵入型原子添加の影響について述べたものである。Ti-Nb 系合金をはじめとした β 型 Ti 基形状記憶合金は、生体アレルギー性が懸念されている従来の Ti-Ni 系合金に替わる新たな医療用形状記憶合金として活発に研究開発が行われている。しかし、 β 型 Ti 基形状記憶合金は回復可能な歪み量が小さく、多数回の変形に対する安定性が低いなど実用化に向けては克服すべき点が多い。これまでの我々の研究から、これらの点を改善する手段として侵入型元素の添加が非常に有効であることがわかっている。これは侵入型元素を添加するとその固溶効果により合金強度が上昇し、変形及び変態中における塑性変形の導入が抑制されるためであると考えられる。しかし、侵入型原子の添加がマルテンサイト変態に及ぼす影響の詳細については未だに良くわかっていない。また、形状記憶効果を示す Ti-Nb 系合金に多量 ($>1\text{at.}\%$) の侵入型原子を添加した合金 (ゴムメタル) において、非線形弾性変形やインバー特性、エリンバー特性といったこれまでにない特異な挙動が発現することが報告されている。これらの挙動は多くの注目を集めており、その原因としてマルテンサイト変態との関係性が指摘されている。以上のような背景から、本研究では侵入型原子の添加が Ti-Nb 合金のマルテンサイト変態に及ぼす影響を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、X 線回折 (XRD) 測定、引張試験などにより明らかにした。

侵入型原子を添加した Ti-Nb 合金の内部組織を TEM により詳細に観察した結果、回折図形中に $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ 方向へのストリークが存在していることがわかった。また、このストリークには $1/2$ 位置に intensity maximum が存在しており、逆格子空間中では $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ 方向へ伸びたロッド状 (rel rod) であることを確認した。さらに観察された消滅則より、 $\langle 110 \rangle_{\beta}^*$ rel rod は $\{110\}_{\beta} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ 横波格子変調によるものであることがわかった。この $\{110\}_{\beta} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ 横波格子変調は結晶学的対称性から 6 種類に分類できる。様々な方向から電子線を入射させて観察を行った結果、これら 6 種類全ての変調モードが同一領域に同時に存在していることを確認した。さらに、このような格子変調の起源は侵入型原子が形成する局所的な応力場であることを明らかにした。局所応力場は隣接する $\{110\}_{\beta}$ 原子面が互い違いに $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ 方向へずれること (すなわち $\{110\}_{\beta} \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\beta}$ 横波格子変調) で緩和することが可能である。格子変調は暗視野法を用いることで実空間でも確認できた。変調領域は $2 \sim 3\text{nm}$ 程度であり、ランダムかつ均一に β 相中に分布していた。このような

6 種類のナノサイズ変調領域（ナノドメイン）は互いの成長を抑制しあっていると考えられる。すなわちナノドメインはマクロなマルテンサイト晶の成長に対する局所的な障壁として働くことになる。これが侵入型原子を添加した Ti-Nb 合金で通常とは異なる変形・変態挙動が発現する原因である。

室温での変形におけるナノドメインの変化を引張その場 XRD 測定、及び引張その場 TEM 観察により明らかにした。通常の形状記憶合金で確認されるマクロな優先バリエーションの成長が侵入型原子を添加した Ti-Nb 合金では見られなかった。これはナノドメインによって優先バリエーションの急激な成長が抑制されたためである。その結果、侵入型原子を添加した Ti-Nb 合金では引張変形によって徐々に格子変形歪みを増加させながら優先バリエーションに対応するナノドメインが成長することがわかった。また、室温での変形中には侵入型原子位置に変化が無いことを明らかにした。仮に変形中に侵入型原子位置が変化すると優先バリエーションを安定化させるサイトへ移動するはずであり、その場合は母相（bcc）中でナノドメインを形成するよりも局所応力場がより緩和される。すなわち、除荷をしても元のランダムに分布したナノドメイン状態には戻らずに、優先バリエーションが残留するはずである。ところが、実際に引張変形後、除荷をするとナノドメインは元のランダム状態へと戻ることを確認した。そのため、室温での変形中には侵入型原子位置は変化しないと考えられる。

さらに、このような特異な変形・変態挙動は試験温度に強く依存すること明らかにした。 $\{110\}_\beta <1\bar{1}0>_\beta$ 横波格子変調は $\beta \rightarrow \alpha$ マルテンサイト変態におけるシャッフリング過程に対応していることから、温度が高いほど不安定である。試験温度を変化させて TEM 観察を行ったところ、373K 以上では格子変調（ナノドメイン）による明瞭なストリークは観察できなかった。ナノドメインの消滅はマルテンサイト晶の成長に対する障壁の消滅を意味している。そのため、侵入型原子を添加した Ti-Nb 合金では形状記憶特性に異常な試験温度依存性（試験温度の上昇に伴って、超弾性→形状記憶→超弾性→塑性変形と変化）が現れることを確認した。また、高温でナノドメインが不安定になると変形中に侵入型原子の位置が変化し、変形・変態挙動に時間依存性が現れることも明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、侵入型原子を添加した Ti-Nb 系合金において発現する特異な変形・変態挙動の起源に対して重要な知見を与えるものである。Ti-Nb 系合金は近年、生体用形状記憶合金として活発に研究・開発が進められており、その特性改善には侵入型原子の添加が非常に有効である。しかし、本研究のような侵入型原子の添加による内部組織の変化や変形・変態挙動を詳しく調査した研究はこれまでにない。本研究は詳細な TEM 観察により、侵入型原子に起因する格子変調の存在とその発生メカニズム、変形・変態挙動へ及ぼす影響を明らかにしており、学術的意義は大きい。さらに、本研究で得られた知見は多機能 β 型 Ti 合金（ゴムメタル）の非線形弾性変形挙動のメカニズム解明の観点からも高く評価できる。ゴムメタルの非線形弾性変形は大きな注目を集めており、その原因を解明するべく現在多くの研究が行われている。本研究で明らかになった侵入型原子による格子変調構造は、ゴムメタルの非線形弾性変形においても中核的な役割を果たしているものと考えられ、今後の発展が期待される。よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。